

Searching PAJ

1/1 ページ

(3)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-055525

(43)Date of publication of application : 26.02.2003

(51)Int.Cl.

 C08L 51/04  
 C08F279/02  
 C08K 5/49  
 C08K 7/00  
 C08L 69/00  
 C08L 83/04  
 C08L 91/00

(21)Application number : 2001-250320

(71)Applicant : TECHNO POLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 21.08.2001

(72)Inventor : KITADA FUSAMITSU  
NORO MASAHIKO  
USUI FUMIHIKO

## (54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a thermoplastic resin composition having easy processability because of excellent fluidity, and capable of providing a molded product having excellent rigidity, flame retardancy, impact resistance and molded appearance.

**SOLUTION:** This thermoplastic resin composition comprises 100 pts.wt. thermoplastic resin constituted of [A] 5-80 pts.wt. rubber-reinforced resin obtained by polymerizing at least one kind of a monomer component selected from the group consisting of an aromatic vinyl compound, a vinyl cyanide compound, a (meth)acrylic ester, an acid anhydride-based monomer and a maleimide-based compound, containing an acetone-soluble component having 60,000-200,000 weight average molecular weight and having 2.3-5 ratio Mw/Mn of the weight average molecular weight to the number average molecular weight, and [B] 20-95 pts.wt. polycarbonate resin having 16,000-32,000 viscosity average molecular weight, 1-30 pts.wt. condensed phosphorus-based flame retardant, 1-50 pts.wt. glass flakes and 0.1-5.0 pts.wt. lubricant.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

3

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-55525

(P2003-55525A)

(43)公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(51)Int.CL'	識別記号	F I	テクノード (参考)
C 08 L 51/04		C 08 L 51/04	4 J 0 0 2
C 08 F 279/02		C 08 F 279/02	4 J 0 2 6
C 08 K 5/49		C 08 K 5/49	
7/00		7/00	
C 08 L 69/00		C 08 L 69/00	

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-250320(P2001-250320)	(71)出願人	396021575 テクノボリマー株式会社 東京都中央区京橋一丁目18番1号
(22)出願日	平成13年8月21日 (2001.8.21)	(72)発明者	北田 房布 東京都中央区京橋1丁目18番1号 テクノボリマー株式会社内
		(72)発明者	野呂 雅彦 東京都中央区京橋1丁目18番1号 テクノボリマー株式会社内
		(74)代理人	100094190 弁理士 小島 道路 (外1名)
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 热可塑性樹脂組成物

## (57)【要約】

【課題】 流動性が優れることで加工しやすく、得られる成形品の剛性、難燃性、耐衝撃性及び成形外観に優れる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 【A】ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、酸無水物系单量体及びマレイミド系化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の单量体成分を重合して得られ、アセトン可溶分の重合平均分子量M<sub>w</sub>が6万~20万であり、該重合平均分子量M<sub>w</sub>と数平均分子量M<sub>n</sub>との比M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>が2.3~5であるゴム強化樹脂5~80重量部と、【B】粘度平均分子量が1.6万~3.2万であるポリカーボネート樹脂20~95重量部と、から構成される熱可塑性樹脂100重量部、並びにこの熱可塑性樹脂100重量部に対して、縮合リン系難燃剤1~30重量部、ガラスフレーク1~50重量部、及び滑剤0.1~5.0重量部を含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ゴム質重合体 (a) の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、酸無水物系单體体及びマレイミド系化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の单體体成分 (b) を重合して得られる (共) 重合樹脂 (A 1)、又は該 (共) 重合樹脂 (A 1) と該单體体成分 (b) の群から選ばれた少なくとも1種を重合して得られる (共) 重合体 (A 2) との混合物から構成され、アセトン可溶分の重量平均分子量  $M_w$  が 60,000 ~ 200,000 であり、且つ該重量平均分子量  $M_w$  と数平均分子量  $M_n$  との比  $M_w/M_n$  が 2.3 ~ 5 であるゴム強化樹脂 5 ~ 80 重量部と、〔B〕 粘度平均分子量が 16,000 ~ 32,000 であるポリカーボネート樹脂 20 ~ 95 重量部と、から構成される熱可塑性樹脂 100 重量部 [但し、〔A〕 + 〔B〕 = 100 重量部]、並びに、該熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、〔C〕 鋼合リン系難燃剤 1 ~ 30 重量部、〔D〕 ガラスフレーク 1 ~ 50 重量部、及び〔E〕 硬化ひまし油、シリコーンオイル及びポリオレフィンワックスからなる群から選ばれた少なくとも1種の滑剤 0.1 ~ 5 重量部を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、メルトフローレート (240°C、荷重 10 kg) が 30 g/10 min 以上であり、且つ、本組成物に含まれるガラスフレークの残存平均長径が 50 ~ 300 μm であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ゴム強化樹脂、ポリカーボネート、リン系難燃剤、ガラスフレーク及び滑剤を含有する熱可塑性樹脂組成物に関し、更に詳しくは、流動性が優れることで加工しやすく、成形品の剛性、難燃性、耐衝撃性(面衝撃)及び成形外観に優れる熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、A B S樹脂/ポリカーボネートアロイを難燃化した樹脂材料は、パソコン筐体及び電子複写機の部品等に広く使用されている。特にノートブック型パソコンは製品として薄肉化が進んでおり、製品の筐体に使用される材料には薄肉で高剛性が要求されるようになってきた。薄肉で高剛性を得るには、ガラス繊維、炭素繊維等の繊維状フィラーが配合されるが、特にこれらの繊維状フィラーを用いた場合には、射出成形品に反りを生じることがある。反りを回避するためにガラスフレーク等のフレーク状フィラーを使用する場合でも、成形品の表面外観が悪いとか、離型性が悪くて小さなリブ等が折れるといった問題がある。また、ガラスフレークも繊維状フィラーと同様にコンパウンド時や成形時の剪断により破壊され、剛性が大きく低下することがある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、成形品の剛性、難燃性、流動性、耐衝撃性(面衝撃)、表面外観及び寸法精度に優れる熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) ゴム質重合体 (a) の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、酸無水物系单體体及びマレイミド系化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の单體体成分 (b) を重合して得られる (共) 重合樹脂 (A 1)、又は該 (共) 重合樹脂 (A 1) と該单體体成分 (b) の群から選ばれた少なくとも1種を重合して得られる (共) 重合体 (A 2) との混合物から構成され、アセトン可溶分の重量平均分子量  $M_w$  が 60,000 ~ 200,000 であり、且つ該重量平均分子量  $M_w$  と数平均分子量  $M_n$  との比  $M_w/M_n$  が 2.3 ~ 5 であるゴム強化樹脂 5 ~ 80 重量部と、〔B〕 粘度平均分子量が 16,000 ~ 32,000 であるポリカーボネート樹脂 20 ~ 95 重量部と、から構成される熱可塑性樹脂 100 重量部 [但し、〔A〕 + 〔B〕 = 100 重量部]、並びに、該熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、〔C〕 鋼合リン系難燃剤 1 ~ 30 重量部、〔D〕 ガラスフレーク 1 ~ 50 重量部、及び〔E〕 硬化ひまし油、シリコーンオイル及びポリオレフィンワックスからなる群から選ばれた少なくとも1種の滑剤 0.1 ~ 5 重量部を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、メルトフローレート (240°C、荷重 10 kg) が 30 g/10 min 以上であり、且つ、本組成物に含まれるガラスフレークの残存平均長径が 50 ~ 300 μm であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物を提供するものである。

## 【0005】

【発明の実施の形態】 本発明を更に詳細に説明する。

## 1. ゴム強化樹脂 (A)

上記 (共) 重合樹脂 (A 1) を形成する上記ゴム質重合体 (a) は、ゴム弾性を示す重合体である。この例としては、ポリブタジエン、ブタジエン・ステレン共重合体、ブタジエン・アクリロニトリル共重合体、ステレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、ステレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体、イソブチレン・イソブレン共重合体等のジエン系 (共) 重合体、これらジエン系 (共) 重合体の水素添加物、エチレン・プロピレン・(非共役ジエン) 共重合体、エチレン・ブテン-1・(非共役ジエン) 共重合体、ポリウレタンゴム、アクリルゴム、シリコーンゴム等が挙げられ、これらのうち、ポリブタジエン、ブタジエン・ステレン共重合体、ジエン系 (共) 重合体の水素添加物、エチレン・プロピレン・(非共役ジエン) 共重合体、アクリルゴム及びシリコーンゴムが好ましい。これらは 1 種単独である。

いは2種以上を組み合わせて用いることができる。尚、シリコーンゴムを用いる場合は、ビニル基を含有するグラフト交叉剤（例えば、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチレンメチルジメトキシシラン等）をポリオルガノシロキサンに共縮合したものが好ましい。

【0006】上記ゴム質重合体（a）の平均粒子径は好ましくは50～600nm、より好ましくは70～500nm、更に好ましくは80～500nmである。この平均粒子径が小さすぎると耐衝撃性が低下する。一方、大きすぎると成形品の表面外観及び難燃性が低下する。尚、本発明においては、平均粒子径の異なる2種以上のゴム質重合体を組み合わせて用いることもでき、これによって成形品の耐衝撃性、剛性及び難燃性のバランスが向上する。

【0007】上記ゴム質重合体（a）の存在下に重合する単量体成分（b）のうち、上記芳香族ビニル化合物としては、ステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、 $\beta$ -メチルステレン、p-メチルステレン、ビニルトルエン、メチル- $\alpha$ -メチルステレン、臭化化ステレン等が挙げられる。これらのうち、ステレンが好ましい。これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0008】上記シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられるが、アクリロニトリルが好ましい。これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。上記（メタ）アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等が挙げられるが、これらのうち、メタクリル酸メチルが好ましい。これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0009】上記酸無水物系単量体としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。これらのうち、無水マレイン酸が好ましい。これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。また、上記マレイミド系化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-(4-ヒドキシフェニル)マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられ、これらのうち、N-フェニルマレイミドが好ましい。これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0010】上記（共）重合樹脂（A1）を製造する際の上記ゴム質重合体（a）及び上記単量体成分（b）の使用量は、好ましくは上記ゴム質重合体（a）が20～70重量%及び上記単量体成分（b）が30～80重量%であり、より好ましくは上記ゴム質重合体（a）が3

0～65重量%及び上記単量体成分（b）が35～70重量%であり、更に好ましくは上記ゴム質重合体（a）が40～60重量%及び上記単量体成分（b）が40～60重量%である。但し、（a）+（b）=100重量%である。上記ゴム質重合体（a）の使用量が少なすぎるとかあるいは上記単量体成分（b）の使用量が多すぎると、耐衝撃性が低下し、一方、上記ゴム質重合体（a）の使用量が多すぎるとかあるいは上記単量体成分（b）の使用量が少なすぎると、層状剥離が生じ易く、難燃性が低下する。

【0011】上記（共）重合樹脂（A1）は、上記ゴム質重合体（a）の存在下に、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、（メタ）アクリル酸エステル、酸無水物系単量体及びマレイミド系化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の単量体成分（b）を、好ましくは乳化重合、懸滴重合、溶液重合、バルク重合等でラジカルグラフト重合を行い、製造することができる。この際、重合開始剤、連鎖移動剤（分子量調節剤）、水等が用いられる。乳化重合の場合には更に乳化剤が用いられる。尚、上記（共）重合樹脂（A1）を製造するために用いられるゴム質重合体（a）及び単量体成分（b）は、ゴム質重合体全量の存在下に、単量体成分を一括添加して重合してもよく、分割又は連続添加して重合してもよい。また、これらを組み合わせた方法で、重合してもよい。

【0012】上記重合開始剤としては、クメンハイドロバーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロバーオキサイド、パラメンタンハイドロバーオキサイド等で代表される有機ハイドロバーオキサイド類と含糖ビロリン酸処方、スルホキシレート処方等で代表される還元剤との組み合わせによるレドックス系、あるいは過硫酸カリウム等の過硫酸塩、ベンゾイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド、t-ブチルバーオキシラウレート、t-ブチルバーオキシモノカルボネート等の過酸化物が使用される。更に、上記重合開始剤は、重合系に一括して又は連続的に添加することができる。上記重合開始剤の使用量は、単量体成分（b）全量に対し、通常、0.1～1.5重量%、好ましくは0.2～0.7重量%である。

【0013】上記連鎖移動剤としては、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-ヘキサデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、t-テトラデシルメルカプタン等のメルカプタン類、ターピノーレン、 $\alpha$ -メチルステレンのダイマー等が挙げられる。上記連鎖移動剤の使用量は、単量体成分（b）全量に対して、通常、0.05～2.0重量%である。

【0014】乳化重合の場合に使用する上記乳化剤としては、例えば、高級アルコールの硫酸エステル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼン

(4)

特開2003-55525

スルホン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の脂肪族スルホン酸塩、高級脂肪族カルボン酸塩、リン酸系等のアニオン性界面活性剤、ポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型等のノニオン系界面活性剤が挙げられる。上記乳化剤の使用量は、通常、单量体成分 (b) 100重量部に対して、通常、0.3~5重量部である。

【0015】乳化組合により製造する場合、通常、凝固剤により凝固して得られた粉末を水洗後、乾燥することによって精製される。この凝固剤としては、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム等の無機塩や、硫酸、塩酸等の酸等を使用することができます。

【0016】上記ゴム質重合体(a)の存在下、上記单量体成分(b)を重合して得られる上記(共)重合樹脂(A1)には、上記单量体成分(b)がゴム質重合体(a)にグラフトしたグラフト共重合成分と上記单量体成分(b)がゴム質重合体(a)にグラフトしていない未グラフト成分[上記单量体成分(b)の(共)重合体]が含まれる。上記(共)重合樹脂(A1)は、單一組成の(共)重合樹脂であっても、組成の異なる2種以上の(共)重合樹脂のブレンドであってもよい。また、本発明に係わる上記ゴム強化樹脂(A)としては、上記(共)重合樹脂(A1)のほかに、これと上記单量体成分(b)を(共)重合して得られる(共)重合体(A2)との混合物であってもよい。上記(共)重合体(A2)を形成する上記单量体成分(b)は上記例示した单量体を1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0017】上記ゴム強化樹脂（A）が上記（共）重合樹脂（A1）及び上記（共）重合体（A2）から構成される場合の上記（共）重合体（A2）を形成する単量体成分（b）の使用量は、好ましくは30～90重量%、より好ましくは40～80重量%である。上記（共）重合体（A2）は、单一組成の（共）重合体であっても、組成の異なる2種以上の（共）重合体のブレンドであつてもよい。

【0018】上記ゴム強化樹脂【A】が上記(共)重合樹脂(A1)及び上記(共)重合体(A2)の混合物である場合の含有割合(A1)/(A2)は、(A1)と(A2)の合計を100重量%とした場合、好ましくは5~95/5~95(重量%)であり、より好ましくは10~90/10~90(重量%)、更に好ましくは20~80/20~80(重量%)である。上記(共)重合樹脂(A1)の含有量が少なすぎると耐衝撃性が低下する。

【0019】上記(共)重合樹脂(A1)のグラフト率は、好ましくは10%以上、より好ましくは20~150%、更に好ましくは30~130%である。ここで、グラフト率(%)とは、ゴム質重合体(a)にグラフト

した単量体成分 (b) の割合であり、次式により求められる値である。

$$\text{グラフト率 (\%)} = 100 \times (T - S) / S$$

【但し、Tは(共)重合樹脂(A1)をアセトンに投入し、不溶分と可溶分とを分離して得られる不溶分重量、Sは(共)重合樹脂(A1)中のゴム質重合体の重量を表す。】

【0020】尚、上記グラフト率(%)は、(共)重合樹脂(A1)を重合するときの、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤、溶剤等の種類や量、更には重合時間、重合温度等を変えることにより、制御することができる。

【0021】上記(共)重合樹脂(A1)のアセトン可溶分の重疊平均分子量 $M_w$ は、60,000～200,000であり、好ましくは70,000～180,000、より好ましくは80,000～150,000である。また、重疊平均分子量 $M_w$ と数平均分子量 $M_n$ との比 $M_w/M_n$ は、2.3～5であり、好ましくは2.4～5、より好ましくは2.5～5である。上記アセトン可溶分の重疊平均分子量 $M_w$ が大きすぎると成形加工性が劣ることとなり、一方、小さすぎると耐衝撃性が低下する。また、上記アセトン可溶分の $M_w/M_n$ が上記範囲外では耐衝撃性と成形加工性のバランスが悪化する。

3, 3' -ジメチルフェニルスルホキシド、4, 4' -ジヒドロキシフェニルスルホン、4, 4' -ジヒドロキシ-3, 3' -ジメチルジフェニルスルホン、ヒドロキシ、レゾルシン等があり、これらは1種単独あるいは2種以上を組み合わせて使用される。特に好ましいものは、2, 2' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(別名「ビスフェノールA」)である。上記ポリカーボネート樹脂としては、上記原料より得られたポリカーボネート樹脂を1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。また、上記(B1)及び(B2)は同じポリカーボネート樹脂であっても異なったものであってもよい。

【0023】上記熱可塑性樹脂を構成する上記ポリカーボネート樹脂〔B〕は、粘度平均分子量が16, 000～32, 000であり、好ましくは17, 000～31, 000、より好ましくは18, 000～30, 000である。本発明においては、上記範囲内の粘度平均分子量を有するポリカーボネート樹脂の2種以上を組み合わせたものを用いることが好ましい。粘度の異なる2種以上のポリカーボネート樹脂を用いることによって、流動性と耐衝撃性のバランスをこうじようさせることができるとの効果を有する。粘度平均分子量の異なる2種のポリカーボネート樹脂〔(B1)及び(B2)〕とする。〕を用いる場合、上記成分(B1)の粘度平均分子量は好ましくは13, 000～19, 000であり、より好ましくは14, 000～18, 000である。また、上記成分(B2)の粘度平均分子量は好ましくは20, 000～35, 000であり、より好ましくは2

1, 000～33, 000である。

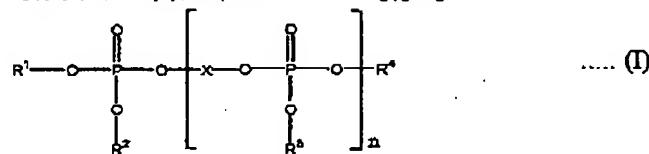
【0024】粘度平均分子量の異なる上記成分(B1)及び(B2)の含有割合は、上記成分(B1)が好ましくは3～50重量%、より好ましくは5～40重量%、更に好ましくは10～35重量%であり、上記成分(B2)が好ましくは50～97重量%、より好ましくは60～95重量%、更に好ましくは65～90重量%である。上記成分(B1)の含有量が少なすぎると成形加工性が低下し、一方、上記成分(B1)の含有量が多すぎると耐衝撃性が低下する。

【0025】上記熱可塑性樹脂を構成する上記ゴム強化樹脂〔A〕及び上記ポリカーボネート樹脂〔B〕の含有割合〔A〕/〔B〕は、5～80/20～95(重量%)であり、好ましくは10～75/25～90(重量%)、より好ましくは15～70/30～85(重量%)である。上記ゴム強化樹脂〔A〕の含有量が少なすぎると成形加工性が低下し、一方、上記ゴム強化樹脂〔A〕の含有量が多すぎると耐熱性、耐衝撃性、難燃性が低下する。

【0026】3. 縮合リン系難燃剤〔C〕

上記縮合リン系難燃剤〔C〕としては特に限定されず、例えば下記一般式(1)で表される縮合リン酸エステルが好ましく用いられる。

【化1】



(但し、R1、R2、R3及びR4は、それぞれ相互に独立して選ばれるフェニル基又はキシレニル基を、Xは2価のレゾルシノール残基又はビスフェノールA残基を表し、nは0.5～1.2である。)

上記R1～R4中のフェニル基又はキシレニル基は、その芳香族環の水素原子がアルキル基などにより置換されていてもよい。また、上記Xは、ジヒドロキシ化合物であるレゾルシノール又はビスフェノールAから誘導される基である。上記縮合リン系難燃剤〔C〕が混合物の場合は、nの値は、縮合リン酸エステルの混合物中の平均値(平均重合度)を表す。平均重合度nは0.5～1.2、好ましくは0.7～1.2、更に好ましくは0.9～1.1である。平均重合度nが0.5未満の場合には、金型汚染の問題が生じ易い。一方、平均重合度nが1.2を超える縮合リン酸エステルは、製造が困難であるため高価格であり経済的に利用し難い。上記一般

式(1)で表される縮合リン酸エステルは、1種単独あるいは2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0027】上記縮合リン系難燃剤〔C〕の配合量は、上記ゴム強化樹脂〔A〕及び上記ポリカーボネート樹脂〔B〕の合計100重量部に対して1～30重量部であり、好ましくは3～25重量部、更に好ましくは5～20重量部である。配合量が少ないと難燃性が不十分であり、一方、多すぎると耐熱性が低下する。

【0028】上記縮合リン系難燃剤〔C〕とそれ以外の難燃剤を併用してもよく、例えば、ハロゲン系難燃剤、アンチモン化合物、金属水酸化物等が挙げられる。上記ハロゲン系難燃剤としては、テトラブロモビスフェノールAのオリゴマー(末端はエボキシ基、トリブロモフェノールで封止してあってもよい)、後臭素化ポリスチレン、臭素化ポリカーボネートのオリゴマー、テトラブ

ロモビスフェノール-A、塩素化ポリスチレン、脂肪族塩素化合物等が挙げられる。また、上記アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等が挙げられる。上記金属水酸化物としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。

【0029】上記難燃剤【C】には、難燃助剤を配合することが好ましい。この難燃助剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。ポリテトラフルオロエチレンは、燃焼時のドリッピング(溶融液だれ)を防止する効果がある。好ましい重量平均分子量は50万以上、より好ましくは100万以上である。ポリテトラフルオロエチレンを他の成分と混合及び混練する際の好ましい平均粒子径は、90~600μm、より好ましくは100~500μm、並に好ましくは120~400μmである。尚、他の成分と混練された後のポリテトラフルオロエチレンは、平均粒子径が0.1~100μmの粒状物、又はそれよりも微細な繊維状物として分散される。また、ポリテトラフルオロエチレンを他の成分と混合する際の好ましい比率は、1.5~2.5、より好ましくは2.1~2.3であり、好ましい高密度は、0.5~1g/ml、より好ましくは0.6~0.9g/mlである。ポリテトラフルオロエチレンを配合すると、燃焼時のドリッピング防止が可能となるので、より高い難燃レベルを達成することができる。ポリテトラフルオロエチレン等を水等の溶媒あるいは滑剤(ポリエチレンワックス、有機酸、ステアリル酸マグネシウム等の有機金属塩)に分散させたディスページョン型のポリテトラフルオロエチレンも使用できる。

【0030】難燃助剤を用いる場合の配合量は、上記ゴム強化樹脂【A】及び上記ポリカーボネート樹脂【B】の合計100重量部に対して通常、0~20重量部であり、好ましくは0~18重量部、更に好ましくは0~15重量部である。配合量が多すぎると耐衝撃性、耐熱性が低下する。

#### 【0031】4. ガラスフレーク【D】

上記ガラスフレーク【D】としては市販されているものをそのまま用いることができるが、好ましい形状は鏡片状であり、好ましい平均長径は100~800μm、より好ましくは150~700μm、更に好ましくは150~600μmであり、且つアスペクト比(平均長径と厚みの比)は好ましくは5以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは30以上である。上記ガラスフレーク【D】の平均長が大きすぎると、配合時に分級を起して、樹脂との均一混合が困難となることがあり、成形品の表面外観が悪化する。また、アスペクト比が小さすぎると、成形品の熱変形温度の向上が不十分で、成形品の耐衝撃性が低下する。

【0032】上記ガラスフレーク【D】の配合量は、上記ゴム強化樹脂【A】及び上記ポリカーボネート樹脂【B】の合計100重量部に対して1~50重量部であ

り、好ましくは5~45重量部、更に好ましくは10~45重量部である。配合量が少なすぎると剛性が不十分となり、一方、多すぎると、耐衝撃性、成形加工性が低下する。

#### 【0033】5. 滑剤【E】

上記滑剤【E】としては、硬化ひまし油、シリコーンオイル及びポレオレフィンワックスからなる群から選ばれた少なくとも1種を用いる。上記滑剤【E】の配合量は、上記ゴム強化樹脂【A】及び上記ポリカーボネート樹脂【B】の合計100重量部に対して0.1~5.0重量部であり、好ましくは0.2~4重量部、更に好ましくは0.3~4重量部である。配合量が少なすぎると成形加工性、金型離型性が低下し、一方、多すぎると、耐熱性、熱安定性が低下する。

【0034】上記【A】~【E】を含有する本発明の熱可塑性樹脂組成物のメルトフローレート(240℃、荷重10kg)は30g/10min以上であり、好ましくは40g/10min以上、より好ましくは50g/10min以上である。メルトフローレートが小さすぎると混練時にガラスフレークが大きく破壊され、剛性や耐熱性が低下する傾向がある。

【0035】また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は後述するように、各成分を混練することにより得られるが、この混練時に上記ガラスフレーク【D】が粉碎されることとなる。混練後のガラスフレークの残存平均長径は50~300μmであり、好ましくは100~200μmである。残存平均長径が短すぎるとガラスフレークの配合目的を達成することができず、一方、長すぎると、成形品の表面外観が劣る。

【0036】また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記ゴム強化樹脂【A】中の残存乳化剤、凝固剤等により、高温時(成形時等)において、上記ポリカーボネート樹脂【B】の分解反応が生じ、組成物の物性低下が生じることがある。しかしながら、無機リン化合物を配合することによって、高温時におけるポリカーボネート樹脂の分解反応を抑制できる。この無機リン化合物としては、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム及びこれらの水和物が挙げられる。配合量としては、本熱可塑性樹脂100重量部(上記【A】及び【B】の合計量)に対して、通常、0.1~3重量部、好ましくは0.2~2重量部である。

【0037】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、充填剤、耐候剤、帯電防止剤、酸化防止剤、可塑剤、着色剤及びカップリング剤等を配合することができる。上記充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、ワラストナイト、タルク、マイカ、ガラスフレーク、ミルドファイバー、酸化亜鉛ウイスカ、チタン酸カルシウムウイスカ等が挙げられる。これらは1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。ガラス繊維及び炭素繊維の好ましい大きさは、繊維径が6~20μm、

繊維長が3.0  $\mu\text{m}$ 以上（通常、上限は5.0  $\mu\text{m}$ ）である。上記耐候剤としては、有機リン系化合物、有機硫黄系化合物及び水酸基を含有する有機化合物等が好ましい。また、上記帯電防止剤としては、アルキル基を有するスルホン酸塩等が挙げられる。

【0038】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、各種押出機、パンパリーミキサー、ニーダー及びロール等を用いて、各成分を加熱下で混練りすることにより得られる。好ましい製造方法は二軸押出機を用いる方法である。各成分を混練りする際は、一括して混練りしても、多段添加式で混練りしてもよい。粘度平均分子量の異なる2種以上のポリカーボネート樹脂を配合する場合、これらを混合した後他の成分と混練してもよいし、あるいはこれらを予め溶融混練してから他の成分と混練してもよい。

【0039】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、射出成形、シート押出、高空成形、異形押出及び発泡成形等によってパソコン、CD-ROM、DVD等の電気製品のハウジングをはじめとする各種成形品を得ることができる。

【0040】本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いて得られる成形品の下記実施例における測定条件で測定した曲げモジュラスは、好ましくは35000~80000  $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、より好ましくは36000~70000  $\text{kg}/\text{cm}^2$ である。また、成形品の反りは、好ましくは0.5 mm以下、より好ましくは0.3 mm以下とすることができます。

#### 【0041】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に詳述するが、本発明の請求範囲は、その要旨を越えない限り下記に掲げる実施例に何等制約されるものではない。尚、下記の実施例及び比較例において部及び%は、特に断らない限り重量部及び重量%である。

#### 【0042】1. 評価方法

本実施例において用いられる評価方法は以下のとおりである。

##### (1) 平均粒子径

分散粒子の平均粒子径はあらかじめ乳化状態で合成したラテックスの粒子径がそのまま樹脂中の分散粒子の粒子径を示すことを電子顕微鏡で確認したので、ラテックス中の分散粒子の粒子径を光散乱方法で測定した。測定機器は大塚電子（株）製、LPA-3100を使用し、70回積算でキュムラント法を用い、粒子径を測定した。

##### 【0043】(2) (共) 重合樹脂のグラフト率

本文中に詳細を記した。

##### (3) 極限粘度

(共) 重合樹脂0.8 gにアセトン2.5 mlを加えて3時間振とうし、その後、回転数15,000 rpmで遠心分離し、可溶分と不溶分を分離した。可溶分0.25 gをメチルエチルケトンに溶解し、30°Cの温度条件下でウベローデ型粘度計で測定した。

#### 【0044】(4) (共) 重合樹脂【A】のアセトン可溶分の分子量

上記(3)で得られたアセトン可溶分について、以下の条件でゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定を行い、重合平均分子量M<sub>w</sub>、数平均分子量M<sub>n</sub>及びこれらの比M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>を求めた。試料2.0 mgを溶媒テトラヒドロフラン1.0 mlに溶解させ、液クロ用前処理ディスクで濾過した後、東ソー（株）製HLC-8120ゲルバーメーションクロマトグラフィーを用いてGPCにて分子量を測定した。尚、校正曲線はポリスチレンの標準物質を用いて作成した。カラムはTSKgel GMHHR-H(30)及びTSKgel Multi pore HXL-Mを直結して用いて、カラム温度40°Cで測定した。

#### 【0045】(5) 流動性(メルトフローレート)

ASTM D1238に準じて測定した。測定温度は240°C、荷重は10 kgである。

##### (6) 燃焼試験

UL-94 Vテストに準拠した。試料片の厚みは1.0 mmである。

【0046】(7) ガラスフレークの残存平均長径  
成形品をジクロロメタンに溶解し、ポリカーボネート樹脂【B】のみを分離し、200~500個のガラスフレークを抽出し、電子顕微鏡によって写真撮影した。この写真を画像解析することによって残存平均長径を測定した。

#### 【0047】(8) 成形品表面の評価

射出成形機により、成形温度240°C、金型温度50°Cで、150×150×2 mmの平板成形品を得、次いで塗装を施し、ガラスフレーク【D】由来の表面荒れが目立つかどうかで判断した。判断基準は以下の通りである。

◎：塗装後、表面荒れが全く目立たない。

○：塗装後、表面荒れがほとんどが目立たないが、部分的に目立つ。

△：塗装後、表面荒れが目立つ。

×：塗装前に表面荒れが顕著。

#### 【0048】(9) 反り

成形温度240°C、金型温度50°Cで、150×150×2 mmの平板成形品を得て、23°C、湿度50%の条件で1日放置した後、水平机上に置き、机上と成形品との間にできた隙間を測定した。

#### 【0049】(10) 面衝撃強度の評価

デュボンインパクト測定装置を用いて、荷重200 gを高さ1.0~5.0 cmで1.0 cm毎に落下させて、試験片が割れた時の高さで評価した。サンプル厚みは2.4 mmである。

#### 【0050】(11) 離型性的評価

60×300×2 mmの平板上に内径4 mm外径7 mm高さ3 mmのボスが1.2本立っている成形品を用いて

評価した。金型の突き出しビン（径5mm）6本の内の1本の先端に圧力センサーをとりつけ、突き出しの際に突き出しビンにかかる圧力を測定した。尚、射出成形時の射出成形圧力は、成形品がひけない最低の圧力とした。

【0051】2. ゴム強化樹脂の調製

攪拌機を備えた内容積7リットルのガラス製フラスコにイオン交換水100部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.5部、t-ドデシルメルカプタン0.1部、表1に示すゴム質重合体a1及びa2、をそれぞれ8部及び3.2部、ステレン1.5部、アクリロニトリル5部を加え、攪拌しながら昇温した。温度が45℃に達した時点で、エチレンジアミン4酢酸ナトリウム0.1部、硫酸第1鉄0.003部、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート・2水和物0.2部及びイオン交換水1.5部よりなる活性剤水溶液、並びにジイソプロピルベンゼンヒドロバーオキサイド0.1部を添加し、1時間反応を続けた。その後、イオン交換水50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部、t-ドデシルメルカプタン0.1部、ジイソプロピルヒドロバーオキサイド0.2部、ステレン3.0部及びアクリロニトリル1.0部からなるインクレメンタル重合成分を3時間に渡って連続的に添加し重合反応を続けた。添加終了後、さらに攪拌を1時間続けた後、2,2-メチレンーピス-

（4-エチレン-6-t-ブチルフェノール）0.2部を添加し反応生成物をフラスコより取り出した。反応生成物のラテックスを塩化カルシウム2部で凝固し、反応生成物を良く水洗した後、75℃で24時間乾燥し、白色粉末の（共）重合樹脂（A1-1）を得た。重合転化率は97.2%、グラフト率は75%、極限粘度は0.44dl/gであった。上記と同様にして表2に示す組成の（共）重合樹脂（A1-2～3）を製造した。また、表2に示す組成のアクリロニトリル・ステレン樹脂（A2-1～2）を溶液重合により得た。上記（共）重合樹脂（A1-1～3）、又は必要に応じてアクリロニトリル・ステレン樹脂（A2-1～2）を表3～5に示す割合で混合したものをゴム強化樹脂とし、組成物製造用に用いた。

【0052】

【表1】

ゴム質重合体	組成	平均粒子径
a1	ステレン- <i>t</i> ブチルフェノール	430nm
a2	ブタジエンゴム	280nm
a3	ステレン- <i>t</i> ブチルフェノール	600nm

【0053】

【表2】

表2

		組成（重量%）			グラフト率 (%)	極限粘度 (dl/g)
		ゴム質重合体	アクリロニトリル	ステレン		
(共)重合樹脂	A1-1	a1 8 a3 32	15	45	55	0.45
	A1-2	a1 9 a2 36	14	41	75	0.30
	A1-3	a2 40	15	45	40	0.40
ステレン系樹脂	A2-1	-	25	75	-	0.60
	A2-2	-	25	75	-	0.41

【0054】3. ポリカーボネート樹脂

以下に示すものを用いた。

①B-1；三菱エンジニアリングプラスチック社製、商品名「ノバレックス 7022PJ-LH1」（粘度平均分子量：14,500）

②B-2；三菱エンジニアリングプラスチック社製、商品名「ノバレックス 7022PJ-LH1」（粘度平均分子量：21,000）

③B-3；出光石油化学社製、商品名「タフロンFN2 200」（粘度平均分子量：22,000）

④B-4；三菱エンジニアリングプラスチック社製、商品名「ノバレックス 7022PJ-LH1」（粘度平均分子量：30,000）

【0055】4. 縮合リン系難燃剤

以下に示す縮合リン系難燃剤を用いた。

①C-1；レゾルシノールとジキシレニルフェノスフェートとの縮合物、前記一般式（1）におけるnが1.0に

相当。

②C-2；ビスフェノール-Aとジフェニルフェノスフェートとの縮合物、前記一般式（1）におけるnが1.1に相当。

5. 難燃助剤

F-1として、ヘキスト社製の商品名「TF1620」（平均粒径：220μm、高密度：0.85g/dl）を用いた。

【0056】6. ガラスフレーク

以下に示すものを用いた。

①D-1；日本板硝子社製、商品名「フレカ REFG-101」（平均長径600μm、平均厚み5μm）

②D-2；日本板硝子社製、商品名「フレカ REFG-301」（平均長径140μm、平均厚み5μm）

③D-3；日本板硝子社製、商品名「フレカ REFG-401」（平均長径300μm、平均厚み5μm）

【0057】7. 滑剤

以下に示すものを用いた。

①E-1; 硬化ひまし油、花王社製、商品名「KAO WAX 85P」

②E-2; シリコーンオイル、東レ・ダウコーニング社製、商品名「SH200」

③E-3; ポリオレフィンワックス、三洋化成社製、商品名「171-P」

【0058】8. 実施例1~9、比較例1~6

上記成分【A】~【F】を表3~5に示す配合割合で混合し、230~250°Cの温度条件下で2軸押出機を用い溶融混練りしてペレットを得た。比較例3を除いてガ

ラスフレークは2軸押出機の途中でフィードした。比較例3は原料ホッパーよりすべての成分を一括フィードした。尚、総合リン系難燃剤としてC-2を配合する際には、C-2成分を70~80°C前後に加温して、2軸押出機にて液体添加した。得られたペレットを射出成形（成形温度：240°C）により評価サンプルを得た。この評価サンプルを用いて上記の各種評価を行い、表3~5に併記した。

【0059】

【表3】

表3

		実施例				
		1	2	3	4	5
ゴム 強化 樹脂	(共)重合樹脂	A1-1		13		13
		A1-2			15	10
		A1-3	12			
ゴム 強化 樹脂	ステレン系樹脂	A2-1	11	27	10	12
		A2-2			25	
		B-1	14	20	20	30
ポリカーボネート樹脂		B-2	63			
		B-3		40		25
		B-4			30	20
		C-1	15		18	20
総合リン酸エチル		C-2		17		15
		D-1	20	20		
		D-2				15
ガラスフレーク		D-3	20		30	45
		E-1	1	2	3	3
		E-2	0.1	0.1		0.3
滑剤		E-3	0.5	0.5	0.5	0.5
		F-1	0.3	0.3	0.3	0.3
ゴム強化樹脂のアセトン可溶分						
Mw ( $\times 10^4$ )		12.4	13.3	10.5	12.8	12.4
Mw/Mn		3.2	3.1	3.0	2.7	2.8
柔軟性 (g/10min)		70	85	64	62	30
ガラスフレークの残存平均長径 ( $\mu m$ )		160	170	120	130	100
曲げモジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )		49000	47000	52000	58000	36000
熱変形温度 (°C)		82	91	93	94	93
成形品外観		○	○	○	○	○
耐衝撃強度 (cm)		30	30	30	30	40
燃焼性		V-0	V-0	V-1	V-0	V-0
反り (mm)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
難燃性 (kg/cm <sup>2</sup> )		0.3	0.2	0.3	0.5	0.4

【0060】

【表4】

(10)

特開2003-55525

表4

		実施例				
		6	7	8	9	10
ゴム 強化 樹脂	A1-1 (共)重合樹脂	13				
	A1-2		25	25	15	
	A1-3					20
樹脂 (ステレン系樹脂)	A2-1	18	20	25	15	
	A2-2	31	30	20	40	
ポリカーボネート樹脂	B-1	10	5	5	10	40
	B-2	30	20		10	40
	B-3			25	10	
	B-4					
複合化成エスチル	C-1	8			10	18
	C-2		10	10		
ガラスフレーク	D-1					
	D-2					
	D-3	20	30	45	30	30
滑剤	E-1	1	2	3	1	2
	E-2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
	E-3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
助剤助剤	F-1					
ゴム強化樹脂のアセトン可溶分						
Mw ( $\times 10^4$ )	11.3	10.9	11.2	10.7	10.0	
	Mr/Mn	3.8	3.2	3.5	2.8	2.1
流动性 (g/ $\sqrt{10\text{ min}}$ )	>100	>100	>100	>100	>100	
ガラスフレークの残存平均長径 ( $\mu\text{m}$ )	130	140	140	130	130	
曲げモジュラス (kN/ $\text{cm}^2$ )	43000	48000	55000	52000	54000	
熱変形温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	89	88	88	90	90	
成形品外観	○	○	○	○	○	
面荷重強度 ( $\text{cm}$ )	30	30	30	30	40	
燃焼性	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	
反り (mm)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
耐空性 (kg/ $\text{cm}^2$ )	0.4	0.5	0.8	0.5	0.5	

【0061】

【表5】

(11)

特開2003-55525

表5

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
ゴム強化樹脂	A1-1					13	13
	A1-2	5	25		10		
	A1-3						
ステレン系樹脂	A2-1		70	11	15	15	27
	A2-2	5				31	
ポリカーボネート樹脂	B-1	5		14		10	60
	B-2		5			30	
	B-3			63	55		
	B-4	65			20		
縮合リソウエスチル	C-1	10		15		8	
	C-2		20		15		17
ガラスフレーク	D-1	20	20	20			20
	D-2				15		
	D-3			20		20	
滑剤	E-1		1				
	E-2		0.1				
	E-3		0.5				
難燃助剤	F-1	0.3	0.3	0.3	0.3		0.3
ゴム強化樹脂のアセトン可溶分							
Mw ( $\times 10^4$ )		9.3	13.0	14.0	12.4	11.3	13.3
Mw/Mn		2.2	2.7	1.9	2.8	2.9	2.1
流動性 (g/10min)		25	>100	76	28	80	>100
ガラスフレークの残存平均長径 ( $\mu m$ )		30	160	40	30	120	170
曲げモジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )		40000	43000	27000	34000	41000	48000
熱変形温度 (°C)		95	60	91	92	89	89
成形品外観		△	○	○	×	○	○
耐衝撃強度 (cm)		50	<10	30	40	30	<10
燃焼性		V-0	N.G.	V-0	V-0	V-2	V-0
反り (mm)		1.0	0.3	0.3	1.0	0.8	0.3
難燃性 (kg/cm <sup>2</sup> )		1.5	0.8	1.4	1.7	1.3	0.5

## 【0062】9. 実施例の効果

表5より、比較例1は、ポリカーボネート樹脂の配合量が本発明の範囲外で多く、流動性に劣っていた。流動性に劣るため、成形品の反りが大きくなつた。また、ガラスフレークの残存平均長径も小さいため、剛性も劣っていた。比較例2は、ポリカーボネート樹脂の配合量が本発明の範囲外で少なく、面衝撃強度に劣っていた。また、燃焼性に劣っていた。比較例3は、ガラスフレークをホッパーよりフィードしたものであるが、組成物中の残存平均長径が小さく、剛性が低い。また、滑剤を含有しないため難型性に劣っていた。比較例4は粘度平均分子量の小さいポリカーボネート樹脂が配合されていないため、成形品表面外観が劣っていた。また、滑剤を含有しないため、難型性が劣る。更に、流動性に劣るため、反りが大きい。比較例5は滑剤を含有しないため、難型性が劣っていた。比較例6は1種のみのポリカーボネート樹脂を用いた例であり、面衝撃強度が劣っていた。一方、表3及び4に示した実施例1～10では、いずれも優れた剛性、流動性、耐衝撃性（面衝撃強度）、耐熱性、成形品表面外観、難燃性、程度の小さい反り、及び

難型性を示した。特に、ガラスフレークの配合量が多いものは曲げモジュラスが高く、剛性に優れることを示し、難燃助剤が配合されてものは優れた燃焼性を示した。実施例1～5はゴム強化樹脂の配合量がポリカーボネート樹脂のそれよりも多く、更に難燃助剤が配合された例であり、曲げモジュラスが高く（実施例5を除く）、燃焼性の評価でV-0を達成した（実施例3はV-1）。また、反りは0.3 mmであり、寸法安定性に優れていた。実施例6～9はゴム強化樹脂の配合量がポリカーボネート樹脂のそれよりも少なく、更に難燃助剤が配合されない例であり、燃焼性の評価ではV-2を達成し、反りも0.3 mmであり、寸法安定性に優れていた。

## 【0063】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ゴム強化樹脂及びポリカーボネート樹脂からなる熱可塑性樹脂に縮合リソウエスチル、ガラスフレーク及び滑剤等を配合したものであつて、流動性に優れ、これを用いて得られる成形品の剛性、難燃性、耐衝撃性及び成形外観に優れる。

(12)

特開2003-55525

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 0 8 L 83/04  
91/00

識別記号

F I

C O B L 83/04  
91/00

テマコード (参考)

(72) 発明者 臼井 文彦

東京都中央区京橋1丁目18番1号 テクノ  
ポリマー株式会社内Fターム (参考) 4J002 AE033 AE053 BB003 BN13W  
BN14W BN21W CG01X CG02X  
CP033 DL007 EW046 FA017  
FD010 FD136 FD173 GC00  
4J026 AA45 AA68 AA69 AB02 AB44  
AC01 AC02 AC09 AC11 AC12  
AC15 AC16 AC32 BA04 BA05  
BA27 BA31 BA35 DB04 DB08  
DB14 DB24 FA04 GA01 GA09